Kristallographische und optische Eigenschaften einiger Akonitinderivate und ihrer Spaltungsprodukte.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

Hohen Naturwissenschaftlichen Fakultät

der

Vereinigten Friedrichs-Universität Halle-Wittenberg

vorgelegt von

Werner Bornkessel

aus Mellenbach i. Thür.

Halle-Saale

Ostdeutsche Druckerei und Verlagsanstalt, Inhaber Otto Jung

1927

Referent: Prof. Dr. von Wolff.
Korreferent: Geheimrat Prof. Dr. Vorländer.
Tag der mündlichen Prüfung: 23. Februar 1927.

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

Meinen lieben Eltern!

Inhaltsverzeichnis.

I. Vorwort 5
II. Bekannte (bereits kristallographisch untersuchte) Akonitinderivate . 7
a. Akonitin (Schulze) 7
III. Neuuntersuchte Akonitinderivate:
a. Akonitinperchlorat 8
b. Aconitum stoerckianum Reichenbach 12
c. Lappakonitinperchlorat 18
d. Pikrolappakonitin 20
e. Japakonitin 23
IV. Zusammenfassung der Ergebnisse 27
V. Literaturangabe 31

Vorwort.

Das Akonitin ist ein Pflanzenalkaloid aus den giftigen Pflanzenarten des Genus aconitum. Seine Kenntnis reicht in das Jahr 1820 zurück, in dem es zuerst durch den Genfer Apotheker Peschier aus den Blättern des Aconitum napellus hergestellt wurde. Später haben sich zahlreiche deutsche und englische Chemiker und Kristallographen mit der Herstellung bzw. Untersuchung des Alkaloids beschäftigt.

Besonders zu nennen sind: C. M. Alder Wright, der für Akonitin die Formel $C_{33}H_{43}NO_{12}$ fand (9). Wichtige Arbeiten rühren ferner von W. R. Dunstan und seinem Mitarbeiter her, die als Formel $C_{33}H_{45}NO_{12}$ feststellten. Der Schmelzpunkt wurde gefunden bei 188,5°.

Die deutschen Chemiker Freund und Becker kamen zu abweichenden Resultaten. Sie gelangten zur Formel $C_{34}H_{47}NO_{11}$, ließen aber daneben die Formel $C_{34}H_{45}NO_{11}$ als möglich gelten. Den Schmelzpunkt fanden sie bei 194 bis 195°.

Um hier Klarheit zu schaffen, hat sich H. Schulze mit den Untersuchungen des Akonitins beschäftigt und gefunden (5), daß für die chemische Zusammensetzung nur die von Freund und Becker angegebenen Formeln Geltung haben könnten.

Herr Professor Dr. Schulze war so freundlich, mir das Material dieser Arbeiten für einige kristallographisch-optische Untersuchungen zur Verfügung zu stellen.

Die Resultate dieser Untersuchungen sind in vorliegender Arbeit zusammengestellt.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41544303_0006

Bekannte Akonitinderivate.

Von den bekannten, bereits kristallographisch und optisch untersuchten Akonitinderivaten sei nur das zum Vergleich notwendige Akonitin-Schulze angeführt.

Akonitin, dargestellt von Schulze.

Kristallklasse: rhombisch-bipyramidal. (V^h)

Achsenverhältnis: a : b : c = 0,5456 : 1 : 0,3858.

Beobachtete Formen:

a = (100), b = (010), p = (110), m = (101), n = (120), o = (121), q = (021).

Es wurden folgende Winkelwerte angegeben:

	Schwantke	Tutton	Traube
b : o = (010) : (121)	57° 39′	57° 42′	—
o : m = (121) : (101)	32° 21½′	32° 18′	32° 8′
m : a = (101) : (100)	54° 28′	54° 27′	—
m : m = (101) : ($\bar{1}$01)	71° 6′	71° 3′	—
b : n = (010) : (120)	42° 23′	42° 53′	42° 18′
b : p = (010) : (110)	61° 29′	61° 16′	—
a : b = (100) : (010)	90° 4′	—	—
a : p = (100) : (110)	28° 28′	28° 44′	28° 56′
p : n = (110) : (120)	18° 33′	—	—
b : m = (010) : (101)	89° 58′	—	—
n : o = (120) : (121)	43° 30½′	—	—
p : o = (110) : (121)	46° 37′	46° 37′	46° 32′
p : m = (110) : (101)	59° 18′	59° 20′	—
m : o = (101) : ($\bar{1}\bar{2}$1)	74° 6′	73° 58′	—
b : q = (010) : (021)	—	51° 40′	—
a : o = (100) : (121)	60° 33′	60° 39′	—
o : o = (121) : ($\bar{1}$21)	58° 52′	58° 35′	58° 31′
o : o = (121) : (1$\bar{2}$1)	64° 38½′	—	—
o : o = (121) : ($\bar{1}\bar{2}$1)	93° 2′	—	—
o : q = (121) : (021)	—	29° 17′	—

Das von Professor Schulze dargestellte Akonitin wurde kristallographisch untersucht von Schwantke, das von Dunstan hergestellte von Tutton (10) und Traube legte das von M. Freund und P. Becker erhaltene Akonitin kristallographisch fest (6).

Die Achsenverhältnisse wurden angegeben von Schwantke zu:

$$a:b:c = 0{,}54492:1:0{,}38917;$$

Tutton fand

$$a:b:c = 0{,}5456:1:0{,}3858.$$

Bei Traube ist ein Achsenverhältnis nicht angegeben. Soweit eine optische Untersuchung vorgenommen wurde, stimmen die Ergebnisse von Freund und Becker mit denen Tuttons überein. Im konvergenten Licht erscheint auf der Querfläche das zweiachsige Interferenzbild. Die Dispersion ist für rotes Licht größer als für blaues.

An der kristallographischen Identität der von Freund und Becker gemessenen Akonitinkristalle mit den von Tutton gemessenen ist somit nicht zu zweifeln. Damit dürfte aber auch die Frage der chemischen Identität der beiden Substanzen im Sinne der von Schulze vertretenen Auffassung entschieden sein, denn der Nachweis der kristallographischen Identität ist zweifellos ein viel sicherer Beweis für die Richtigkeit dieser Annahme, als die geringe Abweichung im Schmelzpunkt dagegen (17).

Untersuchte Substanzen.

Akonitinperchlorat.

Chemische Charakteristik:

Empirische Formel: $C_{34}H_{47}NO_{11}HClO_4 + H_2O$.

Molekulargewicht: $M = 763{,}868$.

Über die Darstellung des Akonitinperchlorates lesen wir bei Berger (4):

„Als Ausgangsmaterial benutzten wir Akonitin Merck, das als solches identifiziert war. Wir lösten eine hinreichende Menge in 10%iger Essigsäure und versetzten diese Lösung

solange mit 10%iger Natriumperchloratlösung, als noch eine Fällung entstand. Der Niederschlag wurde abgesogen und mit kaltem Wasser gewaschen. Dann wurde er im Wasser verteilt und zum Sieden erhitzt. Wir gaben solange wieder das Wasser hinzu, bis eben Lösung eintrat. Nun wurde heiß filtriert und die Lösung abkühlen gelassen. Es schieden sich schöne Kristalle in Gestalt von derben Prismen ab.

Nach mehrtägigem Stehen filtrierten wir ab und dampften die Mutterlauge auf dem Wasserbade zum Teil ein. Nach dem Abkühlen wurde hierdurch noch eine weitere Menge Akonitinperchlorates gewonnen. Die Schmelzpunktbestimmung ergab folgende Werte:

Verfärben bei 208°, Sintern bei 221°,
Schmelzen unter Gasentwicklung bei 226°.

Das auf diese Weise gewonnene Akonitinperchlorat kristallisierte mit einem Molekül Kristallwasser, wie die Analyse ergab."

Die Löslichkeit in Wasser ist nach Berger $1{,}16^0/_{00}$, also sehr gering.

Kristallographische Eigenschaften.

Das spezifische Gewicht wurde nach der Pyknometermethode bestimmt:

Spez. Gewicht = 1,34848.

Das Akonitinperchlorat gehört der bipyramidalen Klasse des rhombischen Systems an (Vh).

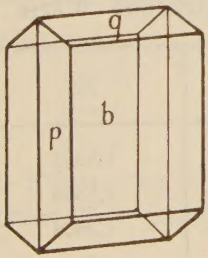
Die kristallographischen Konstanten sind:

a : b : c = 0,57735 : 1 : 0,3475.

Beobachtet sind die Flächen:

b = (010), p = (110), q = (021).

Die Größe ist zirka 1,5 × 1,5 × 0,7 mm.



Die Winkelwerte sind:

	Gemessen:	Berechnet:	Anzahl der Messungen	Grenzen:
b : p = 010 : 110	60° —′	—	14	59° 21′ — 60° 8′
b : q = 010 : 021	55° 12′	—	12	55° 10′ — 55° 14′
q : q = 021 : 0$\bar{2}$1	69° 48′	69° 36′	9	69° 37′ — 69° 58′
p : p = 110 : 1$\bar{1}$0	60° —′	60° —′	12	59° 13′ — 60° 24′

Die Koordinaten der Flächen bezogen auf b = (010) als Koordinatenanfang sind:

b = (010)	ς = 90°	φ = 0°
p = (110)	ς = 90°	φ = 60°
q = (021)	ς = 34° 54′	φ = 0°

Spaltrisse sind deutlich zu beobachten parallel c. Die Ätzfiguren, erhalten durch Legen des Kristalles zirka 1 Minute in Äther, sind ähnlich denen des Lappakonitinperchlorates, längliche Rechtecke. Die Kristalle zeigen deutlich hexagonalen Habitus, sind aber rhombisch.

Optische Eigenschaften:

Die Brechungsexponenten wurden mit einem Halbkugelrefraktometer von Fueß gemessen und für grünes, gelbes und rotes Licht bestimmt. Als Hilfsflüssigkeit wurde Methylenjodid verwendet.

Es wurden nachstehende Werte festgestellt:

Tl	Na	Li
α = 1,5316	1,5352	1,5359
β = 1,5350	1,5388	1,5400
γ = 1,5568	1,5604	1,5629

Die Doppelbrechung in den drei optischen Hauptschnitten ist demnach:

Tl	Na	Li
$\gamma-\alpha = 0{,}0252$	0,0252	0,0261
$\gamma-\beta = 0{,}0218$	0,0214	0,0220
$\beta-\alpha = 0{,}0034$	0,0036	0,0041

Der Charakter der Doppelbrechung ist positiv.

Die Achsenwinkel wurden mit einem Achsenwinkelapparat in Luft für Tl-, Na- und Li-Licht gemessen. $2E_a =$

Tl	Na	Li
67° 12′	72° 14′	76° 38′

Die Dispersion der Achsen $\varrho > v$; sie beträgt vom roten Licht (670 $\mu\mu$) bis zum grünen Licht (535 $\mu\mu$) 9° 26′.

Die wahren Achsenwinkel $2V_a$ wurden berechnet nach der Formel:

$$\sin V_a = \sin E_a \cdot \frac{1}{\beta}$$

$2Va_{535} = 42° 16′$; $2Va_{589} = 45° 2′$; $2Va_{670} = 47° 30′$.

Der aus den Brechungsexponenten berechnete $2Va_{589} = 44° 52′ 20″$.

Der Index 535 ist die Wellenlänge des grünen Thalliumlichtes, der Index 589 die des Natriumlichtes und der Index 670 die des roten Lithiumlichtes.

Die optische Achsenebene liegt im Makropinakoid.

Die optische Orientierung ist:

$a = b$,
$b = c$,
$c = a$.

Aus den erhaltenen Konstanten sind die topischen Parameter ψ, $\varkappa$ und ω berechnet. Für rhombische Kristalle gelten die Beziehungen:

$$\psi = \sqrt[3]{\frac{V}{a \cdot c}};$$

$$\varkappa = a \cdot \psi;$$

$$\omega = c \cdot \psi.$$

a und c sind hierbei die kristallographischen Achsen, V ist das Äquivalentvolumen, das aus dem Molekulargewicht M und dem spezifischen Gewicht berechnet werden kann nach der Gleichung:

$$V = \frac{M}{\text{spez. Gew.}}$$

$$V = 566{,}46.$$

$$\varkappa = 8{,}160, \quad \psi = 14{,}134, \quad \omega = 4{,}9115.$$

II. Aconitum stoerckianum Reichenbach.

Allgemeines:

Aconitum stoerckianum Reichenbach ist das Alkaloid einer blaublühenden Akonitart, die teils wildwachsend, teils kultiviert sehr verbreitet vorkommt.

Reichenbach (15) gibt in seiner „Monographia generis aconiti“ über Vaterland, Standort und Blütezeit folgendes an: „Wächst auf dem Hart und Bar, nicht weit vom Ursprung der Donau auf schattigen Waldungen . . . und wird andererseits in Gärten gezogen, in Österreich Krain, in Böhmen, an der Iser, in Schlesien und im Riesengebirge. In Thüringen, im Walde bei Breitenbach im Hennebergischen. In der Schweiz im Kanton Bern. In Holland häufig an Zäunen und an Dörfern, ursprünglich vielleicht kultiviert . . .

Von sehr vielen Floristen aufgenommen, weil es schon seit sehr langer Zeit von den Landleuten gezogen wird. Blüht von Juni bis August, erscheint bei warmer Witterung schon im Mai.

Unter allen Arten die gemeinste, überall kultiviert, zugleich die einzige, über deren Wirkungen wir sichere Beobachtungen besitzen.“

Wiggers (18) gibt in seinem Handbuch der Pharmakognosie an, daß Aconitum napellus und alle Spielarten davon viel wirksamer seien als Aconitum variegatum und deren Spielarten.

An anderer Stelle sagt Wiggers dann, daß Schroff durch seine Studien nachgewiesen habe, daß die Akonitarten Aconitum variegatum L., Aconitum cammarum Jacq., Aconitum medium Schrader, Aconitum altiga laetum Hayne und Aconitum stoerckianum Reichenbach ihre Wirkung zwei organischen Basen verdanken, nämlich dem scharf und höchst tödlich wirkenden Napellin und dem narkotisch wirkenden Akonitin.

Berger (4) bezweifelt die Richtigkeit dieser Angaben in der vorerwähnten Weise und führt zunächst als Gegenbeweis auf die Angaben im Hilger (7) und von T. und H. Smith (14). Ähnlich urteilt auch Kobert (13), wenn er schreibt: „das in sämtlichen Teilen, namentlich aber in der Wurzel von Aconitum napellus L. enthaltene Alkaloid-Akonitin ist das giftigste aller Alkaloide.

Außer in den genannten Spezies findet es sich noch im Aconitum stoerckianum Reichenbach und Berg.“

Um über diese Fragen soweit als möglich Klarheit zu bekommen, wurden von Berger (4) eine Reihe von chemischen Untersuchungen vorgenommen, deren Hauptergebnis dahin zusammenzufassen ist, daß im Aconitum stoerckianum Reichenbach dieselben Alkaloide enthalten sind, wie im Aconitum napellus L.

Berger erkennt deshalb der von ihm isolierten und chemisch untersuchten Hauptbase des Aconitum stoerckianum Reichenbach dieselbe Formel zu, wie dem Akonitin, läßt es allerdings dahingestellt, ob diese Base vielleicht isomer mit dem Akonitin ist.

Bei den vom Verfasser vorgenommenen kristallographischen und optischen Messungen der von Berger erhaltenen Kristalle ergab sich auch eine ziemlich vollständige Übereinstimmung mit dem Resultat, das Schwantke (17) bei der Messung des Akonitins aus Aconitum napellus erhalten hat. Allerdings wurde beim Aconitum st. R. noch eine neue Fläche x = (130) gefunden, die weder Schwantke noch Tutton bzw. Traube angegeben haben.

Chemische Charakteristik. (4)

Molekulargewicht: m = 645,386 unter Annahme der Formel

$$C_{34}\,H_{47}\,NO_{11}.$$

Zur Gewinnung des Alkaloids wurden die Wurzeln des Aconitum stoerckianum R. zunächst mit Alkohol von 94,5% ausgesogen. Die gepulverte Droge wurde nun nach dem im deutschen Arzneibuch angegebenen Verfahren zur Darstellung von Fluidextrakten behandelt. Ein Teil der Droge wurde mit genügend Spiritus befeuchtet, in einen Perkolator gebracht und mit Alkohol extrahiert. Die Wurzeln wurden dann ausgepreßt und der ausgepreßte Alkohol zum Durchfeuchten neuen Materials verwendet. Das Perkolationsgut wurde dann bei 50° und 40—50 mm Druck durch Destillation von Alkohol zum größten Teil befreit.

Die bei der Destillation hinterbleibenden dünnflüssigen Konzentrate wurden aufgesammelt und bei Zimmertemperatur etwa 14 Tage stehen gelassen. Es schied sich hierbei eine kristalline Masse ab, die als Zucker identifiziert wurde.

Diese Entfernung des Zuckers war notwendig, da er sich sonst beim Eindampfen abscheidet und ein lästiges Stoßen verursacht.

Das Filtrat wurde zu einem dicken Extrakt eingedampft. Die Hauptmenge des sich abscheidenden Fettes wurde durch Filtration entfernt. Die letzten Anteile von Öl und Fett wurden entfernt durch Extraktion im Hagemannschen Apparat.

Die fettfreie Flüssigkeit wurde zur Fällung der Hauptbase mit Ammoniak versetzt. Der noch vorhandene Äther bewirkte, daß das Alkaloid in diesem in Lösung ging. Diese konzentrierte Lösung suspendierte sich in Form von Öltröpfchen in der Flüssigkeit, setzte sich nach einigem Stehen am Boden ab und wurde allmählich kristallin. Das so ausgefällte Alkaloid wurde nun abfiltriert.

Durch Umkristallisation aus Äther wurde ein Präparat von deutlich kristalliner Struktur und schwach gelblicher Farbe erhalten, das einen Schmelzpunkt von 191,5° zeigte.

Das Präparat zeigt in seinen physiologischen Wirkungen eine große Ähnlichkeit mit Akonitin. Berger schreibt darüber: „Auf den Nasenschleimhäuten erzeugt sie (die Base) ein charakteristisches, prickelndes, beißendes Gefühl und reizt heftig zum Nießen. Auf Lippen und Zunge gebracht wirkt sie ebenfalls stark reizend."

Da sich nach den Angaben von H. Schulze Holzgeist als ein sehr geeignetes Kristallisationsmittel erwiesen hat, wurde eine konzentrierte methylalkoholische Lösung des aus Äther kristallisierten Alkaloids dargestellt und diese dem langsamen Verdunsten überlassen. Es wurden mm und sogar einige 1 cm große Kristalle mit teilweise guter Flächenbeschaffenheit erhalten.

Die besten dieser Kristalle wurden ausgesucht und vom Verfasser kristallographisch und optisch untersucht.

Kristallographische Eigenschaften.

Das spezifische Gewicht wurde nach der Pyknometermethode bestimmt. Als schwere Lösung wurde Kaliumquecksilberjodid verwendet. Es ist bei Zimmertemperatur:

Spez. Gewicht = 1,31456.

Das Aconitum stoerckianum R. gehört der rhombisch-bipyramidalen Klasse (V^h) an.

Die kristallographischen Konstanten sind:

a : b : c = 0,54375 : 1 : 0,39725.

Beobachtet wurden die Flächen:
a = (100), p = (110), n = (120), d = (010), m = (101), o = (121), q = (021), x = (130).

Die zur Untersuchung vorliegenden Kristalle bilden glänzende durchsichtige Prismen von schwach gelblicher Farbe. Das Material war von einer guten Flächenausbildung, durchschnittlich etwa 0,5 cm lang und 0,3 cm dick. Oft war auch eine der Prismenflächen ganz bedeutend größer als die andere entwickelt, so daß die Kristalle manchmal tafelförmig wurden. Die Längsflächen herrschen vor. Die Neigung zur Tafelform ist darauf zurückzuführen.

b = (010), war stets sehr gut entwickelt, in den meisten Fällen auch p = (110).

Von der Pyramide o = (121) fehlen in der Regel eine oder mehrere Flächen, oft treten sie nur als ganz schmale Flächenlinien auf. Das vordere Pinakoid war gewöhnlich sehr schmal. Das Prisma n = (120) wurde nur wenige Male beobachtet. q = (021) konnte 6mal eindeutig gemessen werden, ebenso x = (130) 4mal.

Die Reflexe der gemessenen Kristalle waren genügend, teilweise gut.

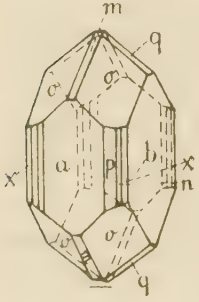
Die Größe der Kristalle ist zirka $3 \times 2 \times 1{,}5$ mm.

Die Winkelwerte sind:

	Gemessen:	Berechnet:	Anzahl der Messungen:	Grenzen:
b : p = 010 : 110	61° 32′	61° 26′	18	61° 18′ — 61° 36′
p : a = 110 : 100	28° 28′	28° 34′	22	28° 22′ — 28° 40′
b : n = 010 : 120	42° 36′	42° 37′	9	42° 28′ — 42° 54′
b : x = 010 : 130	12° 39′	—	4	12° 37′ — 12° 40′
b : o = 010 : 121	57° 46′	—	26	57° 42′ — 58° 10′
o : m = 121 : 101	32° 19′	32° 14′	23	32° 14′ — 32° 28′
a : o = 100 : 121	60° 39′	—	26	60° 38′ — 60° 39′
o : q = 121 : 021	29° 20′	29° 21′	4	29° 12′ — 30° 4′
o : o = 121 : $1\bar{2}1$	58° 43′	58° 42′	20	58° 29′ — 58° 45′
p : m = 110 : 101	59° 20′	59° 24′	20	59° 19′ — 59° 21′
m : o = 101 : $\bar{1}2\bar{1}$	74° 7′	73° 52′	18	74° 7′ — 74° 13′
o : p = 121 : 110	46° 39′	46° 44′	22	46° 32′ — 46° 49′
b : q = 010 : 021	51° 32′	52° 16′	4	51° 30′ — 51° 38′
a : m = 100 : 101	54° 27′	54° 35′	23	54° 19′ — 54° 35′
m : m = 101 : $\bar{1}01$	71° 8′	70° 50′	2	71° 6′ — 71° 10′

Zur Basis der Berechnung wurden die beiden Winkel b : o = 010 : 121 und a : o = 100 : 121 genommen.

Die Koordinaten der Flächen, bezogen auf b = (010) als Koordinatenanfang, sind:



b = 010	φ = 0°	ϱ = 90°
a = 100	φ = 90°	ϱ = 90°
m = 101	φ = 35° 33′	ϱ = 0°
q = 021	φ = 0°	ϱ = 38° 28′
o = 121	φ = 60° 40′	ϱ = 46° 2′
n = 120	φ = 42° 36′	ϱ = 90°
p = 130	φ = 61° 32′	ϱ = 90°
x = 130	φ = 12° 39′	ϱ = 90°

Die rhombische Natur war bei den meisten der Kristalle gut ausgeprägt. Die Winkel auf der entgegengesetzten Seite der Symmetrieebene waren bis auf ganz geringe Unterschiede vollkommen identisch.

Die Spaltbarkeit der Kristalle ist gut nach 010. Die Ätzfiguren sind gleichseitige Dreiecke, mit der Basis parallel der Kante b:x. Sie sind auf der Gegenseite gleich. Der Bruch ist muschelig.

Optische Eigenschaften.

Die Brechungsexponenten wurden wie Seite 10 angegeben gemessen. Folgende Werte wurden erhalten:

	Tl	Na	Li
α	1,5338	1,5352	1,5376
β	1,5376	1,5403	1,5426
γ	1,5611	1,5624	1,5639

Die Doppelbrechung in den drei optischen Hauptschnitten ist:

	Tl	Na	Li
$\gamma-\alpha$	0,0273	0,0272	0,0263
$\gamma-\beta$	0,0235	0,0221	0,0213
$\beta-\alpha$	0,0038	0,0051	0,0050

Der Charakter der Doppelbrechung ist positiv.

Die Achsenwinkel wurden in einem Achsenwinkelapparat in Luft für Tl-, Na- und Li-Licht gemessen.

Die Achsenwinkel sind:

$2\,Ea_{535} = 73°\,18'$; $2\,Ea_{589} = 81°\,16'$; $2\,Ea_{670} = 85°\,8'$.

Die Dispersion der Achsen ist $\varrho > v$; sie beträgt vom roten Licht (670 $\mu\mu$) bis zum grünen Licht (535 $\mu\mu$) 11° 50'.

Die berechneten wahren Achsenwinkel sind:

$2\,Va_{535} = 45°\,42'$; $2\,Va_{589} = 50°\,2'$; $2\,Va_{670} = 52°\,2'$.

Die optische Achsenebene liegt im seitlichen Pinakoid b = (010).

Die erste Mittellinie steht senkrecht a = (100).

Die optische Orientierung ist:

a = c,
b = b,
c = a.

Die Kristalle zeigen keinen Pleochroismus.

Aus den im Vorhergehenden enthaltenen Konstanten sind die topischen Parameter berechnet.

$$V = 490{,}93.$$

$$\varkappa = 7{,}149;\ \psi = 13{,}148;\ \omega = 5{,}223.$$

Lappakonitinperchlorat.

Empirische Formel: $C_{32}H_{44}N_2O_8HClO_4$.

Molekulargewicht = 684,836.

Die Kristallisation ergab weiße, durchsichtige Kristalle mit dem Schmelzpunkt

$$S = 224—226°.$$

Nähere Daten über die Herstellung usw. lagen nicht vor.

Kristallographische Eigenschaften.

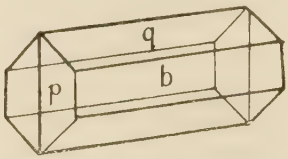
Das spezifische Gewicht wurde wie bei Körper I bestimmt, es ist bei Zimmertemperatur

Spez. Gewicht = 1,4062.

Das Lappakonitinperchlorat gehört dem rhombischen System an (V^h).

Die kristallographischen Konstanten sind:

a : b : c = 0,39056 : 1 : 0,37986



Beobachtet wurden die Flächen:

b = (010); q = (011) und p = (110).

Die Kristalle des Lappakonitinperchlorats sind tafelförmig nach a oder nur gestreckt nach der Achse c. Die durchschnittliche Größe der gemessenen Kristalle ist 0,7 × 2 × 3 mm.

Es wurden folgende Winkelwerte bestimmt:

	Gemessen	Berechnet	Anzahl der Messungen	Grenzen
$b : p = 010 : 110$	$69^0\,12'$	—	18	$69^0\ 2' - 69^0\,13'$
$b : q = 010 : 011$	$68^0\,40'$	—	11	$68^0\ 9' - 68^0\,52'$
$p : p = 110 : 1\bar{1}0$	$41^0\,36'$	$41^0\,36'$	12	$41^0\,21' - 41^0\,43'$
$q : q = 011 : 0\bar{1}1$	$42^0\,30'$	$42^0\,40'$	8	$42^0\,18' - 42^0\,53'$

Die Koordinaten der Flächen, bezogen auf $b = (010)$, sind:

$b = 010$	$\varsigma = 90^0$	$\varphi = 0^0$
$q = 011$	$\varsigma = 21^0\,15'$	$\varphi = 0^0$
$p = 110$	$\varsigma = 90^0$	$\varphi = 69^0\,12'$

Spaltrisse sind deutlich zu beobachten parallel p und parallel b. Die Spaltbarkeit ist gut. Gute Ätzfiguren wurden erhalten, wenn die Kristalle zirka 1 Minute in Äther gelegt wurden. Die Ätzfiguren auf $p = 110$ und auf $p = 1\bar{1}0$ sind gleich, und zwar sieht man längliche Rechtecke, deren lange Seite der c-Achse parallel ist. Auf $b = 010$ und $b = 0\bar{1}0$ sind die Ätzfiguren ebenfalls gestreckte Rechtecke, bei denen die längere Seite parallel a verläuft.

Optische Eigenschaften.

Die Kristalle sind optisch zweiachsig, die Auslöschung ist in der Hauptrichtung orientiert.

Die Brechungsexponenten wurden wie bei Körper I bestimmt. Die Messung ergab:

	Tl	Na	Li
α	1,5566	1,5599	1,5626
β	1,6017	1,6052	1,6073
γ	1,6080	1,6114	1,6138

Die Doppelbrechung in den drei optischen Hauptschnitten ist:

	Tl	Na	Li
$\gamma - \alpha$	0,0514	0,0515	0,0512
$\gamma - \beta$	0,0063	0,0062	0,0065
$\beta - \alpha$	0,0451	0,0453	0,0447

Der Charakter der Doppelbrechung ist negativ.

Die Achsenwinkel wurden gemessen wie bei Körper I. Folgende Werte ergaben sich:

$2\,Ea_{535} = 52°\,8'$; $2\,Ea_{589} = 53°\,14'$; $2\,Ea_{670} = 53°\,42'$.

Die Dispersion der Achsen ist $v < \varrho$; sie beträgt vom roten bis zum grünen Licht $1°\,34'$.

Die Berechnung des wahren Achsenwinkels 2 Va ergab:

$2\,Va_{535} = 31°\,50'$; $2\,Va_{589} = 32°\,24'$; $2\,Va_{670} = 32°\,38'$.

Die Ebene der optischen Achsen liegt parallel (100).

Die optische Orientierung ist:

$$\mathfrak{a} = \mathfrak{b},$$
$$\mathfrak{b} = \mathfrak{c},$$
$$\mathfrak{c} = \mathfrak{a}.$$

Die Kristalle zeigen keinen Pleochroismus.

Die topischen Parameter wurden nach der bei I angegebenen Formel berechnet.

$$V = 487{,}01.$$
$$\varkappa = 5{,}8045;\ \psi = 14{,}862;\ \omega = 5{,}6455.$$

Pikrolappakonitin.

Chemische Charakteristik: (16).

Molekulargewicht: $M = 542{,}36$.

Empirische Formel: $C_{30}H_{42}N_2O_7$.

Spaltet man Lappakonitin durch verdünnte Schwefelsäure und dampft das bei der Filtration des Destillates erhaltene Natriumacetat zur Trockene ab, so behält man eine stark fluoreszierende Flüssigkeit, die mit Ammoniak versetzt einen

weißen Niederschlag abscheidet. Das ausgeschiedene Alkaloid löst sich beim Schütteln zunächst in Äther zu einem Öl, das dann allmählich kristallin erstarrt.

Die abgenutschten Kristalle wurden in HCl gelöst, mit Tierkohle entfärbt und aus der filtrierten Lösung wurde das freie Alkaloid wieder mit Ammoniak ausgefällt. Durch Kristallisation aus Alkohol wurde so das Pikrolappakonitin rein gewonnen.

Kristallographische Eigenschaften.

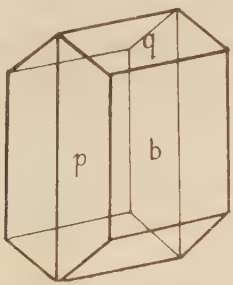
Die Bestimmung des spezifischen Gewichtes ergab:

Spez. Gewicht = 1,29708.

Das Pikrolappakonitin gehört dem rhombischen System (V^h) an.

Die kristallographischen Konstanten sind:

a : b : c = 0,37621 : 1 : 0,37887.



Beobachtet wurden die Flächen:

p = (110); b = (010); q = (011).

Die Kristalle sind durchsichtig, weiß und plattenförmig von zirka 2 × 2 × 0,5 mm. Die Flächenbeschaffenheit ist gut.

Es wurden nachstehende Winkelwerte gemessen:

	Gemessen	Berechnet	Anzahl der Messungen	Grenzen
$p : p = 110 : 1\bar{1}0$	41° 28′	41° 30′	16	39° 58′ — 41° 45′
p : b = 110 : 010	69° 15′	—	19	68° 35′ — 70° 10′
b : q = 010 : 011	69° 23′	—	8	68° 50′ — 70° 10′
$q : q = 011 : 0\bar{1}1$	41° 29′	41° 14′	12	41° 22′ — 41° 37′

Die Koordinaten der Flächen, bezogen auf b = (010) als Koordinatenanfang sind:

b = 010	$\varphi = 0^0$ —′	$\varrho = 90^0$ —′
p = 110	$\varphi = 69^0\ 16'$	$\varrho = 90^0$ —′
q = 011	$\varphi = 0^0$ —′	$\varrho = 20^0\ 37'$

Die Spaltbarkeit ist gut parallel (110). Zirka 2 Minuten mit Äther geätzt, erhält man auf (010) und (0$\bar{1}$0) als Ätzfiguren gestreckte Rechtecke, parallel der Kristallachse c, die auf den Gegenflächen gleich sind. Der Bruch ist muschelig; die Farbe ist lichtbräunlich, im Schliff farblos.

Optische Eigenschaften.

Das Pikrolappakonitin ist optisch zweiachsig. Es zeigt in der Hauptrichtung orientierte Auslöschung.

Die Messung der Brechungsexponenten ergab:

	Tl	Na	Li
α	1,5045	1,5052	1,5067
β	1,5103	1,5129	1,5141
γ	1,5483	1,5518	1,5526

Die Doppelbrechung in den drei optischen Hauptschnitten ist:

	Tl	Na	Li
$\gamma - \alpha$	0,0438	0,0466	0,0459
$\gamma - \beta$	0,0380	0,0389	0,0385
$\beta - \alpha$	0,0058	0,0077	0,0074

Der Charakter der Doppelbrechung ist positiv.

Als scheinbarer Achsenwinkel 2 Ea wurde gemessen:
$2\,Ea_{535} = 75^\circ 4'$; $2\,Ea_{589} = 77^\circ 12'$; $2\,Ea_{670} = 82^\circ 4'$.

Die Dispersion der Achsen ist $\varrho > v$; sie beträgt vom roten zum grünen Licht 7°.

Der wahre Achsenwinkel wurde aus den Werten für 2 Ea berechnet. Es ist 2 Va:

$2\,Va_{535} = 47°\,28'$; $2\,Va_{589} = 48°\,42'$; $2\,Va_{670} = 51°\,24'$.

Es ist kein merklicher Pleochroismus zu beobachten.

Die Achsenebene liegt parallel (010).

Die optische Orientierung ist:

$$a = c,$$
$$b = b,$$
$$c = a.$$

Die topischen Parameter und das Äquivalentvolumen, wie bei I berechnet, sind:

$$V = 418{,}13.$$
$$\varkappa = 5{,}3854;\ \psi = 14{,}315;\ \omega = 5{,}4236.$$

Japakonitin.

Chemische Charakteristik:

Empirische Formel: $C_{34}H_{47}NO_{11}$ oder $C_{34}H_{45}NO_{11}$.

Das Molekulargewicht ist

$$M = 645{,}386 \text{ bzw. } M = 643{,}386.$$

Welche dieser beiden Formeln dem Japakonitin zukommt, läßt sich nach Makoshi (2) vorläufig bei der hohen Molekulargröße dieses Alkaloids ebensowenig entscheiden, wie bei dem Akonitin.

Japakonitin wurde aus einem Extrakt aus den Kusauzuknollen von Hondo isoliert. Über die Isolierung lesen wir bei Makoshi (2):

„Nachdem das Extrakt von Alkohol befreit war, wurde dasselbe in Wasser gelöst, die Lösung nach dem Absetzen filtriert und mit Petroleumäther wiederholt ausgeschüttelt. Die auf diese Weise von Fett und Harz vollständig befreite Lösung wurde alsdann durch Einleiten eines Luftstromes von Petroleumätherresten befreit und hierauf mit Sodalösung fraktioniert gefällt. Die einzelnen Fraktionen wurden dann, nach dem Absaugen, Auswaschen und Trockenen im Exsikator, in Äther gelöst, die ätherische Lösung mit Wasser gewaschen und dann nach Dustan (12) mit Chlorkalzium

behandelt. Die filtrierten Ätherlösungen wurden hierauf der freiwilligen Verdunstung überlassen. Es resultierten auf diese Weise zumeist Kristalle vom Schmelzpunkt 192—193°.

Die weitere Reinigung dieser Kristalle erfolgte entweder durch wiederholtes Umkristallisieren derselben aus Methylalkohol, oder durch Überführung der Base in das Hydrochlorid oder Hydrobromid, Reinigen dieser Salze durch Umkristallisieren aus Wasser oder Methylalkohol und Renegieren der freien Base durch Fällen mit Sodalösung.

Das in farblosen Nadeln oder kleinen Tafeln kristallisierende Alkaloid schmolz schließlich bei 202,5—203,5° (unkor.). Dasselbe war in Alkohol, Methylalkohol, Äther, Aceton und Chloroform leicht löslich, dagegen in Petroleumäther und in Wasser fast unlöslich. Auf der Zunge rief das Alkaloid, ähnlich wie das Jesakonitin, ein brennendes, prickelndes Gefühl hervor."

Kristallographische Eigenschaften.

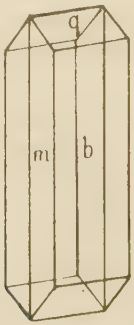
Das spezifische Gewicht ist:

Spez. Gewicht = 1,3216.

Das Japakonitin gehört der bipyramidalen Klasse des rhombischen Systems (V^h) an.

Die kristallographischen Konstanten sind:

a : b : c = 0,4285 : 1 : 0,3972.



Beobachtet sind die Flächen:

b = (010); m = (140); q = (021).

Die Größe ist zirka $1 \times 1 \times 2{,}5$ mm.

Es wurden folgende Winkel gemessen:

	Gemessen:	Berechnet:	Anzahl der Messungen:	Grenzen:
b : m = 010 : 140	30° 15′ 30″	—	14	30° 10′ — 30° 17′
m : m = 140 : 1$\bar{4}$0	120° 2′	119° 29′	8	119° 34′ — 120° 8′
q : b = 011 : 010	51° 32′	—	16	51° 12′ — 51° 34′
q : q = 021 : 0$\bar{2}$1	77° 3′	76° 56′	14	76° 24′ — 77° 15′

Die Koordinaten der Flächen, bezogen auf b = 010 als Koordinatenanfang sind:

b = 010	ς = 90°	φ = 0°
q = 021	ς = 38° 28′	φ = 0°
m = 140	ς = 90°	φ = 51° 32′

Die Spaltbarkeit ist nach (010) nicht sehr deutlich, nach (110) noch weniger deutlich. Der Bruch ist muschelig, spröd.

Die Härte ist gering, zirka 2—3.

Die Farbe ist weiß, teilweise sind die Kristalle farblos und durchsichtig — durchscheinend.

Das durchsichtige Japakonitin zeigt Glasglanz, auf den Bruchflächen Fettglanz.

Optische Eigenschaften.

Die Brechungsexponenten wurden, wie bereits S. 10 angegeben, bestimmt. Folgende Werte wurden erhalten:

	Tl	Na	Li
α	1,5570	1,5588	1,5599
β	1,6050	1,6070	1,6080
γ	1,6119	1,6130	1,6139

Die Doppelbrechung in den drei optischen Hauptschnitten ist:

	Tl	Na	Li
$\gamma - \alpha$	0,0549	0,0542	0,0540
$\gamma - \beta$	0,0069	0,0060	0,0059
$\beta - \alpha$	0,0480	0,0482	0,0481

Der Charakter der Doppelbrechung ist negativ.

Die gemessenen Achsenwinkel in Luft sind:

$$2\,Ea_{535} = 49°\,24';\quad 2\,Ea_{589} = 53°\,12';\quad 2\,Ea_{670} = 55°\,48'.$$

Die Dispersion der Achsen ist $v < \varrho$; sie beträgt vom roten bis zum grünen Licht 6° 24′.

Der wahre Achsenwinkel 2Va wurde wie S. 11 angegeben berechnet:

$$2\,Va_{535} = 30°\,10';\quad 2\,Va_{589} = 32°\,22';\quad 2\,Va_{670} = 33°\,50'.$$

Die Achsenebene liegt senkrecht c, parallel 001.

Die optische Orientierung ist:

$$a = \mathfrak{c},$$
$$b = \mathfrak{a},$$
$$c = \mathfrak{b}.$$

Da für das Japakomitin zwei mögliche empirische Formeln angegeben sind, wurden für die topischen Parameter zwei Werte berechnet. Die Äquivalentvolumen und die topischen Parameter sind:

$$V_1 = 488{,}33;\quad V_2 = 486{,}81.$$

$$\varkappa_1 = 6{,}0889,\ \psi_1 = 14{,}21\ ,\ \omega_1 = 5{,}6441.$$

$$\varkappa_2 = 6{,}0824,\ \psi_2 = 14{,}195,\ \omega_2 = 5{,}6382.$$

Zusammenfassung der Ergebnisse.

1. In den Tafeln 1—3 sind die Konstanten der untersuchten Substanzen zusammengestellt.
2. Als wichtigstes Resultat der Arbeit ist festzustellen, daß die Kristalle des Aconitum stoerckianum Reichenbach bei den vorgenommenen kristallographischen und optischen Untersuchungen fast übereinstimmen mit dem Resultat, das Schwantke bei der Messung des Akonitins aus Aconitum napellus erhalten hat. (Tafel I.)
3. Da außerdem Berger als Hauptergebnis seiner chemischen Untersuchungen festgestellt hat, daß im Aconitum stoerckianum R. dieselben Alkaloide enthalten sind, wie im Aconitum napellus L., so dürfte die Auffassung Bergers richtig sein, der untersuchten Hauptbase des Aconitum stoerckianum R. dieselbe Formel zuzuerkennen, wie dem Akonitin.
4. Bei den kristallographischen Messungen des Aconitum stoerckianum R. wurde noch eine neue Fläche $x = (130)$ festgestellt, die weder Schwantke noch Tutton bzw. Traube angegeben haben.
5. Da die Konstitutionsformeln der untersuchten Körper nicht bekannt sind, und da sich in der Literatur keinerlei näheren Angaben der optischen Daten der bereits kristallographisch festgelegten Körper finden, so konnten evtl. Beziehungen, die sich aus dem Vergleich der chemischen mit den kristallographisch-optischen Konstanten ergeben könnten, nicht festgestellt werden.

Tafel I.

I. Die von Schwantke, Tutton und Traube angegebenen Winkelwerte des Akonitins.

II. Die vom Verfasser gemessenen Winkelwerte des Aconitum stoerck. R.

III. Die Achsenverhältnisse. (Bei Traube ist ein Achsenverhältnis nicht angegeben.)

	I.			II.
	Schwantke	Tutton	Traube	
b : o = 010 : 121	57° 39′	57° 42′	— —	57° 46′
o : m = 121 : 101	32° 21½′	32° 18′	32° 8′	32° 19′
m : a = 101 : 100	54° 28′	54° 27′	— —	54° 27′
m : m = 101 : $\bar{1}$01	71° 6′	71° 3′	— —	71° 8′
b : p = 010 : 101	61° 29′	61° 16′	— —	61° 32′
a : p = 100 : 110	28° 28′	28° 44′	28° 56′	28° 28′
p : o = 110 : 121	46° 37′	46° 37′	46° 32′	46° 39′
p : m = 110 : 101	59° 18′	59° 20′	— —	59° 20′
m : o = 101 : $\bar{1}\bar{2}$1	74° 6′	73° 58′	— —	74° 7′
a : o = 100 : 121	60° 33′	60° 39′	— —	60° 39′
o : o = 121 : 1$\bar{2}$1	58° 52′	58° 35′	58° 51′	58° 43′
o : q = 121 : 021	— —	29° 17′	— —	29° 20′

III.

	a	c
Schwantke	0,54492	0,38917
Tutton	0,5456	0,3858
Verfasser dieses	0,54375	0,39725

Tafel II.

Substanz	Spez.Gew.	System	Achsenverhältnis a : c		Lichtbrechung für Na			Doppelbrechung	Achsenwinkel	Dispersion	Optische Orientierung			Charakter
					α	β	γ	$\gamma-\alpha$	2 Va 589		a . b . c			
I.	1,34848	rhomb. V_h	0,57735	0,3475	1,5352	1,5388	1,5604	0,0261	45° 2′	9° 26′	b	c	a	pos.
II.	1,31456	rhomb. V_h	0,39725	0,54375	1,5352	1,5403	1,5624	0,0272	50° 2′	11° 50′	c	b	a	pos.
III.	1,40620	rhomb. V_h	0,37986	0,39056	1,5599	1,6052	1,6114	0,0515	32° 24′	1° 34′	b	c	a	neg.
IV.	1,29706	rhomb. V_h	0,37621	0,37887	1,5052	1,5129	1,5518	0,0466	48° 42′	7°	c	b	a	pos
V.	1,32160	rhomb. V_h	0,42854	0,39724	1,5588	1,6070	1,6130	0,0542	32° 22′	6° 24′	c	a	b	neg.

Tafel III.

Tabelle der topischen Parameter.

Körper	I.	II.	III.	IV.	V.	
Mol.-Gew. .	763,868	645,384	684,836	542,352	645,386	643,386
Äquivalent-Volumen .	566,46	490,930	487,010	418,130	488,330	486,810
Empirische Formel .	$C_{34}H_{47}NO_{11}HClO_4 + H_2O$	$C_{34}H_{47}NO_{11}$	$C_{32}H_{44}N_2O_8HClO_4$	$C_{30}H_{42}N_2O_7$	$C_{34}H_{47}NO_{11}$	$C_{34}H_{45}NO_{11}$
ψ	14,1340	13,1480	15,0920	14,315	14,2100	14,1950
$\varkappa$	8,1600	7,1490	5,7328	5,3854	6,0889	6,0824
ω	4,9115	5,2230	5,6289	5,4236	5,6441	5,6382
$\star$						

Zeichenerklärung: Körper I = Aconitinperchlorat; II = Aconitum stoerck. R.; III = Lappakonitinperchlorat;
„ IV = Pikrolappakonitin; V = Japakonitin.

Literaturangabe.

1. Arch. d. Pharm. 244, 137—159 u. 165—196.
2. Desgl., 247, 4. Heft.
3. Apothekerzeitung 1904, Nr. 79.
4. Berger, G.: Dissertation, Halle 1924.
5. Bericht d. deutsch. chem. Ges., 27, I, 433—436.
6. Ebenda, 27, I, 720—733.
7. Husemann-Hilgers: Die Pflanzenstoffe, Berlin 1882.
8. Journ. chem. soc. 31, L. 143; compt. rend. 77, 39.
9. „ „ „ 59, 231—287; „ „ 91, I, 803.
10. „ „ „ 59, 288—290; „ „ 91, I, 829.
11. „ „ „ 67, 459—467; „ „ 95, 693.
12. Journ. of the Soc. 77, 47.
13. Kobert: Lehrbuch d. Indoxikationen, Stuttgart 1882.
14. Pharm. Journal 1864, S. 317.
15. Reichenbach, H.: Monographia generis aconiti, Leipzig 1820.
16. Schulze, H.: Zur Kenntnis des Lappakonitins.
17. Schwantke, K.: Die Kristallformen und die gegenseitigen Beziehungen der Ephedrin-, Damascenin- und der Aconitingruppe.
18. Wiggers, Dr. A.: Handbuch der Pharmakognosie.

Lebenslauf.

Ich, Werner Bornkessel, lutherischer Konfession, bin zu Mellenbach in Thüringen als Sohn des Glasfabrikanten Eduard Bornkessel und seiner Ehefrau Minna, geb. Siegmund, am 7. Oktober 1897 geboren. Von Ostern 1904 bis Ostern 1910 besuchte ich die Volksschule in Mellenbach, und von Ostern 1910 bis Ostern 1913 die Realschule zu Arnstadt. Dort legte ich die Prüfung zur Erlangung der Berechtigung zum einjährig-freiwilligen Heeresdienst ab. Ich besuchte dann die Oberrealschule zu Jena und trat von dort am 23. November 1914 ins Heer ein. Im Heeresdienste stand ich ununterbrochen bis 1. Februar 1919.

Auf Grund der Verfügung des Staatsministeriums Dep. des Kultus vom 12. Februar 1919 L. A. 494 und vom 3. März 1919 L. A. 667 erhielt ich am 6. März 1919 das Zeugnis der Reife.

Von Ostern 1919 bis Ostern 1921 war ich an der technischen Hochschule in Karlsruhe, vom S.-S. 1921 bis S.-S. 1922 an der Universität München immatrikuliert.

Wegen Verschlimmerung der im Felde erhaltenen Verwundung war ich dann gezwungen, mein Studium bis S.-S. 1923 auszusetzen. Seit dieser Zeit bin ich an der Universität Halle immatrikuliert.

Ich hörte bei folgenden Herren die Vorlesungen und nahm an den Praktica teil:

In Karlsruhe bei den Herren v. Antropoff, Bredig, Dieckhoff, Eitner, Franzen, Gaede, Henglein, Lembert, Lehmann, Lindner, Paulcke, Pfeiffer, Schwarzmann.

In München: Lotz, R. v. Mayer, Sinzheimer, Weber und v. Zwiedineck.

In Halle: v. Freyberg, Walther, Weigelt, v. Wolff und Ziehen.

Allen meinen hochverehrten Lehrern bin ich zu bestem Danke verpflichtet, besonders Herrn Professor Dr. v. Wolff, der mir jederzeit durch Rat und Tat zur Seite stand.